

DOCKET NO: U 015612-8  
SERIAL NO.: 10/523,455  
FILED JANUARY 28, 2005  
GROUP NO.: 1755

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-169769

(43)Date of publication of application : 20.06.2000

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

(21)Application number : 10-346300

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 07.12.1998

(72)Inventor : UENO YOSHICHIKA

### (54) RECORDING LIQUID FOR INK JET AND INK JET RECORDING METHOD USING THE SAME

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a recording liquid for ink jet which is excellent in dispersion stability and jetting stability, does not cause a pigment to soak into the inside of fibers of a recording paper and improves the optical density on the recording paper by dispersing or dissolving a self-dispersible pigment and a copolymer of acrylic acid with maleic acid (anhydride) in an aqueous medium.

**SOLUTION:** In an aqueous medium, a self-dispersible pigment having a particle diameter corresponding to 50% volume accumulation of at least 80 nm, a particle diameter corresponding to 99% volume accumulation of not more than 400 nm, each measured by means of a dynamic laser scattering grain size distribution meter and an average primary particle size of 10-150 nm, and 0.01-1 wt.% of a copolymer having a number average mol.wt. of 1,000-100,000 obtained by copolymerizing acrylic acid with maleic acid (anhydride) in a molar ratio of 5/1 to 1/1 are dispersed or dissolved to obtain the recording liquid for ink jet having a viscosity (25° C) of 0.8-20 mPa.s and a surface tension of 25-60 mN/m. Record is made on a plain paper of a Beck smoothness of 25-80 sec using this recording liquid for ink jet.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Recording ink for ink jets which distributes or dissolves and comes a copolymer with a self-distributed pigment and an acrylic acid, a maleic acid, or its anhydride into an aqueous medium.

[Claim 2] Recording ink for ink jets according to claim 1 whose self-distributed pigment is the carbon black or the organic pigment which has a carboxyl group or a sulfone radical on a pigment front face.

[Claim 3] To the pigment dispersing element whose surface tension when considering as 20 % of the weight of pigment concentration which consists only of a self-distributed pigment and water is 60 or more mN/m It comes to add a copolymer with an aqueous medium and an acrylic acid, a maleic acid, or its anhydride. Recording ink for ink jets given in claim 1, or 2 any 1 terms which are characterized by for total particle diameter of 50% of volume measured with the particle-size-distribution plan of the dynamic light scattering by the laser of the above-mentioned self-distributed pigment being 80nm or more, and total particle diameter of 99% of volume being 400nm or less.

[Claim 4] Recording ink for ink jets given in claim 1 thru/or 3 any 1 terms whose number average molecular weight of a copolymer with an acrylic acid, a maleic acid, or its anhydride is 1000-100000.

[Claim 5] Recording ink for ink jets given in claim 1 thru/or 4 any 1 terms characterized by a copolymer with an acrylic acid, a maleic acid, or its anhydride being a copolymer obtained by carrying out the polymerization of an acrylic acid, a maleic acid, or its anhydride by the mole ratio of 5 / 1 - 1/1.

[Claim 6] Recording ink for ink jets given in claim 2 thru/or 5 any 1 terms characterized by including the neutralizer of the carboxyl group on a copolymer with an acrylic acid, a maleic acid, or its anhydride, and the front face of a pigment, or a sulfone radical.

[Claim 7] Recording ink for ink jets given in claim 1 thru/or 6 any 1 terms whose content in an acrylic acid, a maleic acid, or the recording ink of a copolymer with the anhydride is 0.01 - 1 % of the weight.

[Claim 8] Recording ink for ink jets given in claim 1 thru/or 7 any 1 terms whose first [ an average of ] particle diameter of a self-distributed pigment is 10-150nm.

[Claim 9] The ink jet record approach characterized by using and recording the recording ink for ink jets according to claim 1 on the regular paper for the Beck smoothness 20 - 80 seconds.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the recording ink for ink jets. It is related with the pigment-content powder type recording ink for aqueous ink jets excellent in distributed stability and a printing property, and the ink jet record approach to the regular paper using it in more detail.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** Conventionally, as recording ink which distributed the pigment to the aqueous medium, what distributed the pigment in the drainage system medium using a surfactant or water soluble resin is used as indicated by JP,64-6074,A, JP,64-31881,A, JP,3-134073,A, etc. Moreover, the recording ink which carried out without the dispersant self-distribution of the carbon black which oxidized the front face into the drainage system medium is similarly used as indicated by JP,8-3498,A.

**[0003]** However, since the recording ink which used the pigment is distributing the particle in a liquid, it is difficult for it to be easy to generate the blinding in a printer head as compared with the recording ink which used the color, and to secure regurgitation stability. Moreover, generally, since the particle size distribution of a pigment were large, when the recording ink of hypoviscosity was prepared, regurgitation stability fell during preservation in many cases under sedimenting a big and rough particle and the effect of a big and rough particle. Furthermore, when distributing a pigment without self-dispersibility using dispersants, such as a surfactant and water soluble resin, comparatively a lot of dispersants are needed. When the recording ink obtained using such a dispersing element is printed in the so-called regular papers, such as non-coated paper, a pigment particle permeates the interior of the fiber of the recording paper under the effect of the superfluous dispersant which exists in recording ink, and the printing object of satisfactory optical density is not obtained in many cases.

**[0004]**

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** The trouble of the above-mentioned conventional technique is solved, it excels in distributed stability and the regurgitation stability in a nozzle, and a pigment does not sink into the interior of the fiber of the detail paper, but the purpose of this invention is to offer the recording ink for aqueous ink jets with the high optical density in the record paper, and the ink jet record approach using it.

**[0005]**

**[Means for Solving the Problem]** this invention persons found out that the optical density of a printing object might be improved by making the recording ink for ink jets which makes it come to distribute a self-distributed pigment in an aqueous medium contain a copolymer with an acrylic acid, a maleic acid, or its anhydride. Moreover, it had the above distributed particle size to some extent, and when the recording ink which does not contain a big and rough particle was used, it resulted that a printing object with the usually high optical density in the paper was obtained good [ regurgitation stability ] in a header and this invention.

[0006] That is, this invention relates to the recording ink for ink jets which distributes or dissolves and comes a copolymer with a self-distributed pigment and an acrylic acid, a maleic acid, or its anhydride into an aqueous medium. Moreover, this invention relates to the above-mentioned recording ink for ink jets whose self-distributed pigment is the carbon black or the organic pigment which has a carboxyl group or a sulfone radical on a pigment front face. Moreover, this invention relates to the above-mentioned recording ink for ink jets whose total particle diameter of 50% of volume which came to add a copolymer with an aqueous medium and an acrylic acid, a maleic acid, or its anhydride to the pigment dispersing element whose surface tension when considering as 20 % of the weight of pigment concentration which consists only of a self-distributed pigment and water is 60 or more mN/m, and was measured with the particle-size-distribution plan of the dynamic light scattering by the laser of the above-mentioned self-distributed pigment is 80nm or more and whose total particle diameter of 99% of volume is 400nm or less.

[0007] Moreover, this invention relates to the above-mentioned recording ink for ink jets whose number average molecular weight of a copolymer with an acrylic acid, a maleic acid, or its anhydride is 1000-100000. Moreover, this invention relates to the above-mentioned recording ink for ink jets whose copolymer with an acrylic acid, a maleic acid, or its anhydride is a copolymer obtained by carrying out the polymerization of an acrylic acid, a maleic acid, or its anhydride by the mole ratio of 5 / 1 - 1/1. Moreover, this invention relates to the above-mentioned recording ink for ink jets containing the neutralizer of the carboxyl group of a copolymer with an acrylic acid, a maleic acid, or its anhydride, and a carbon black pigment front face, or a sulfone radical.

[0008] Moreover, this invention relates to the above-mentioned recording ink for ink jets whose content in an acrylic acid, a maleic acid, or the recording ink of a copolymer with the anhydride is 0.01 - 1 % of the weight. Moreover, this invention relates to the above-mentioned recording ink for ink jets whose first [ an average of ] particle diameter of a self-distributed pigment is 10-150nm. Furthermore, this invention relates to the ink jet record approach which uses and records the above-mentioned recording ink for ink jets on the regular paper for the Beck smoothness 20 - 80 seconds.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Although a self-distributed pigment drops off using a dispersant etc., it is a pigment which may be easily distributed in water, and as a self-distributed pigment, the carbon black or the organic pigment which has acid functional groups, such as a carboxyl group and a sulfone radical, or those salts on a pigment front face is used suitably. In addition, since osmosis in the interior of recording paper fiber of a pigment may be promoted and the optical density of a printing object falls under the effect of a superfluous dispersant when it cannot distribute in an aqueous medium but recording ink is adjusted, if dispersants, such as a surfactant and water soluble resin, are not used so much, the pigment without self-dispersibility is unsuitable to the invention in this application.

[0010] The self-distributed pigment which has a carboxyl group and a sulfone radical on a pigment front face is obtained by performing surface treatment, such as oxidation treatment and sulfonation processing, to a pigment. In an aqueous medium, after oxidation treatment on the front face of a pigment heat-treats a pigment with oxidizers, such as a nitric acid, a sulfuric acid, potassium persulfate, potassium permanganate, and the following \*\* halogen acid salt, it can be performed by the approach of rinsing. Moreover, after the sulfonation processing on the front face of a pigment heat-treats a pigment with sulfonation agents, such as a sulfonation pyridine salt, amidosulfuric acid, fluosulfonic acid, chlorosulfuric acid, a sulfur trioxide, an oleum, and a sulfuric acid, it can be performed by the approach of rinsing.

[0011] the pigment with which the carbon black used as the raw material of a self-distributed pigment is manufactured by various approaches, such as the channel black method, the furnace black method, and the acetylene black method, -- it is -- both acid carbon neutral carbon and basic carbon -- although -- it can be used. As carbon black,

specifically Mitsubishi Chemical 7 [ MA-], MA-8, MA-100, #2200B, # 2600, MCF88, No.10B, No.33, No.40, No.4000B, Regal by No.52, CF-9, and Cabot Corp. 400R, 660R, 330R, MOGUL Color by L and Degussa AG Black FW1, FW18, S170, S150, Printex REVEN by U, 35, and the Colombia carbon company The 1255th grade can be illustrated.

[0012] As an organic pigment used as the raw material of a self-distributed pigment Toluidine red, toluidine MARUN, Hansa Yellow, benzidine yellow, Insoluble azo pigment, such as pyrazolone red, RITORU red, helio bordeaux, Solubility azo pigment, such as pigment scarlet and Permanent Red 2B, The derivative from vat dye, such as alizarin, an indanthrone, and thioindigo MARUN, Phthalocyanine pigment, such as a copper phthalocyanine blue and Phthalocyanine Green, The Quinacridone system pigments, such as the Quinacridone red and the Quinacridone Magenta, Perylene system pigments, such as perylene red and perylene Scarlett, isoindolinone yellow, Isoindolinone system pigments, such as isoindolinone Orange, isoindole pigment, Pyran SURON system pigments, such as pyran SURON red and pyran SURON Orange, A thioindigo system pigment, condensation azo pigment, a bends imidazolone system pigment, Flavan SURON yellow, acyl amide yellow, kino FUTARON yellow, nickel azo yellow, copper azomethine yellow, a peri non orange, anthrone Orange, dianthraquinonyl red, dioxazine violet, etc. can be illustrated. It is desirable from points, such as lightfastness, to use at least one sort of organic pigments chosen from the group which consists of the Quinacridone system pigment, phthalocyanine pigment, a bends imidazolone system pigment, an isoindolinone system pigment, and a kino FUTARON system pigment especially.

[0013] As for the above-mentioned self-distributed pigment, it is desirable that the first [ an average of ] particle diameter is 10-150nm. When the first [ an average of ] particle diameter of a pigment exceeds 150nm, by the system of hypoviscosity like the recording ink for ink jets, sedimentation of a pigment is generated during preservation in many cases. Moreover, when the first [ an average of ] particle diameter of a pigment is less than 10nm, the condensation between particles is intense and it is difficult to distribute to stability similarly. When the primary particle of a pigment is the above-mentioned magnitude, sedimentation in recording ink is prevented and recording ink with good distributed stability is obtained.

[0014] Moreover, as for the recording ink for ink jets of this invention, it is desirable that it is the thing to which the surface tension when considering as 20 % of the weight of pigment concentration which consists only of the above-mentioned self-distributed pigment and water comes especially to add 60 or more mN/m of copolymers with a water liquid and an acrylic acid, a maleic acid, or its anhydride to the pigment dispersing element which are 65 or more mN/m and 75 mN/m or less preferably. When the surface tension of the above-mentioned pigment dispersing element is less than 60 mN/m, the water-soluble matter which is a by-product at the time of preparing an impurity and a self-distributed pigment may be contained so much, and while the distributed stability of recording ink is spoiled, the optical density of a printing object also falls.

[0015] Furthermore, 80nm or more of total particle diameter of 50% of volume measured with the particle-size-distribution plan of the dynamic light scattering by laser is 100nm or more especially preferably, and, as for the particle size distribution of the self-distributed pigment in the recording ink for ink jets of this invention, it is desirable that 400nm or less of total particle diameter of 99% of volume is 350nm or less especially preferably. When total particle diameter of 50% of volume is less than 80nm, a pigment penetration-comes to be easy inside recording paper fiber, and the optical density of a printing object falls. Moreover, when total particle diameter of 99% of volume exceeds 400nm, preservation stability and the regurgitation stability in a nozzle fall under the effect of a big and rough particle, and quality satisfactory as recording ink is not acquired.

[0016] In this invention, the copolymer with an acrylic acid, a maleic acid, or its anhydride is added in order to improve the optical density of a printing object. This copolymer is effective in improving the optical density of recording ink by very little addition, and it is desirable that the content in recording ink is 0.01 - 1 % of the weight. When a content is less than 0.01 %

of the weight, the effectiveness of improving the optical density of a printing object is low. Moreover, since distributed stability falls and condensation of a pigment particle is generated when exceeding 1 % of the weight, while the regurgitation stability in a nozzle falls, the optical density of a printing object falls.

[0017] The copolymer with an acrylic acid, a maleic acid, or its anhydride is usually compounded by the radical polymerization by approaches, such as solution polymerization, a suspension polymerization, and a bulk polymerization. As for the number average molecular weight of the copolymer obtained, it is desirable 1000-100000, and that it is especially 1000-50000. Moreover, as for the mole ratio of the acrylic acid in a copolymer, a maleic acid, or its anhydride, it is desirable that it is 5 / 1 - 1/1. When a copolymer is the above-mentioned presentation, it is desirable in respect of the optical density of the distributed stability of a pigment, the regurgitation stability in a nozzle, and a printing object.

[0018] Furthermore, as for the recording ink for ink jets of this invention, it is desirable that the neutralizer of the carboxyl group on a copolymer with an acrylic acid, a maleic acid, or its anhydride and the front face of a pigment or a sulfone radical is included. Since it is hard to dissociate the acid functional group on the front face of a pigment when a neutralizer is not included, charge repulsion sufficient between pigment particles in an aqueous medium does not occur, but distributed stability falls. Moreover, similarly, since it is hard to dissociate an acrylic acid, a maleic acid, or the carboxyl group of a copolymer with the anhydride, it is hard coming to dissolve in an aqueous medium. As a neutralizer, various organic amines, such as the hydroxide and ammonia of alkali metal, such as a sodium hydroxide and a potassium hydroxide, triethylamine, and triethanolamine, N,N-dimethylethanolamine, etc. are used suitably.

[0019] The aqueous medium which constitutes the recording ink of this invention is a water liquid which contains an aqueous solvent water and if needed. As water, the ion exchange water, distilled water, or purified water from which the metal ion etc. was removed is used in 49 - 95% of the weight of the range of recording ink. The aqueous solvent which works as a moisturizer for preventing desiccation in the nozzle part of recording ink, and solidification of recording ink, making an aqueous solvent inject recording ink to stability, and preventing desiccation by the passage of time of a nozzle to it, When the printing hand-ed of recording ink is an ingredient with permeability like paper, there are an aqueous solvent which already commits osmosis of the recording ink to paper for drying [ of \*\*\*\*\* ] as a penetrating agent carried out early, and an aqueous solvent which works as a dryer for speeding up desiccation in the paper of recording ink.

[0020] As an aqueous solvent which works as a moisturizer, 1,3-propanediol, 1, 2-hexandiol, a diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, a polyethylene glycol, dipropylene glycol, 2 and 4, 6-hexane triol, a glycerol, tetra-furfuryl alcohol, the ketone alcohol, a N-methyl-2-pyrrolidone, a permutation pyrrolidone, 4-methoxy-4-methyl pentanone, etc. can be illustrated. Are, it is mixing by carrying out and these aqueous solvents are used in the independent range of recording ink which is 2 - 25 % of the weight preferably one to 50% of the weight.

[0021] As an aqueous solvent which works as a penetrating agent, alkylene glycol, such as glycol ether of the polyethylene-glycol mono-lauryl ether, such as the diethylene-glycol monobutyl ether, ethylene glycol monobutyl ether, and ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol, and propylene glycol, can be illustrated. Are, it is mixing by carrying out and these aqueous solvents are used in the independent range of recording ink which is 1 - 5 % of the weight preferably zero to 5% of the weight. if [ than this ] more [ the aqueous solvent which works as a penetrating agent has effectiveness sufficient by the amount of the above used and ] -- a blot of printing and a paper omission (print through) -- a lifting -- it becomes less desirable

[0022] As an aqueous solvent which works as a dryer, lower alcohol, such as a methanol, ethanol, and isopropyl alcohol, can be illustrated. Are, it is mixing by carrying out and these aqueous solvents are used in the independent range of recording ink which is 1 - 10 % of

the weight preferably 0.1 to 20% of the weight. In the ink jet recording ink of this invention, various additives including an antifungal agent and a chelating agent can be added. In the recording ink for ink jets of this invention, additives other than the above-mentioned self-distributed pigment, an acrylic acid, a maleic acid or a copolymer with the anhydride, a neutralizer, and an aqueosity medium, such as coloring adjuvants, such as other aqueosity resin, antiseptics, and a color, a chelating agent, pH modifier, a defoaming agent, a urea, and a dimethyl urea, can be added.

[0023] As other aqueosity resin, in order to improve further, it can use the water resisting property of a printing object, and fixable for water-soluble or water-dispersion resin, being independent or mixing. As water soluble resin, acrylic resin, polyester system resin, polyamide system resin, polyurethane system resin, polyvinyl alcohol, cellulose ester, a polyvinyl pyrrolidone, etc. are mentioned, and, specifically, these are used in 0 - 1% of the weight of the range of recording ink. Moreover, as water-dispersion resin, acrylic resin, polyester system resin, polyurethane system resin, etc. are mentioned, and, specifically, these are used in 0 - 5% of the weight of the range of recording ink.

[0024] Antiseptics prevent putrefaction of recording ink and generating of mold, and amine salt [ of sodium dehydroacetate, a sodium benzoate, sodium viridin thione-1-oxide, zinc pyridine thione-1-oxide, 1, 2-bends iso thiazoline-3-ON, and 1-bends iso thiazoline-3-ON ], 2, and 2-dibromo-2-nitro ethanol etc. is used. These are used in 0.05 - 1.0% of the weight of the range of recording ink.

[0025] A chelating agent blocks the metal ion in recording ink, a deposit of an insolubility object etc. is prevented in a deposit of the metal in the nozzle section, or recording ink, and the sodium salt of ethylenediamine TETORAASE tick acid and ethylenediamine TETORAASE tick acid, the diammonium salt of ethylenediamine TETORAASE tick acid, the tetra-ammonium salt of ethylenediamine TETORAASE tick acid, etc. are used. These are used in 0.005 - 0.5% of the weight of the range of recording ink.

[0026] Moreover, a color can be used in a form which does not have a problem in a water resisting property and lightfastness for the purpose of adjustment of a hue, grant of concentration, etc. Moreover, since pH of recording ink is adjusted and stability with the stability of recording ink thru/or recording ink piping in a recording device is acquired, the buffer solutions, such as pH regulators, such as an amine, mineral salt, and ammonia, and a phosphoric acid, can be used. Moreover, since generating of the bubble at the time of circulation of recording ink, migration, or recording ink manufacture is prevented, a defoaming agent can also be added.

[0027] After the recording ink for ink jets of this invention distributes the above-mentioned self-distributed pigment and usually makes it the watercolor pigment dispersing element of 10 - 50 % of the weight of pigment contents into an aqueosity medium, it adds other aqueosity resin, a neutralizer, and other additives to this watercolor pigment dispersing element an aqueosity medium, an acrylic acid, a maleic acid or a copolymer with the anhydride, and if needed, and can manufacture them by carrying out mixed stirring by DISUPA etc. In addition, manufacture of a watercolor pigment dispersing element can be performed using DISUPA, a sand mill, a homogenizer, etc. The above-mentioned watercolor pigment dispersing element performs centrifugal separation if needed, and removes a big and rough particle.

[0028] As for a watercolor pigment dispersing element, it is desirable the filter of 1.0 micrometers or less of apertures, the filter of 0.65 micrometers or less of apertures, and to filter enough with the filter of 0.45 micrometers or less of apertures further before dilution or to the back. By filtering with the filter of 1.0 micrometers or less of apertures, and removing coarse grain, the recording ink for ink jets with the good regurgitation stability in a nozzle is obtained. Filtration by centrifugal separation can also be performed in advance of filter filtration, thereby, blinding in filter filtration is lessened and filter exchange can be lessened.

[0029] Although the viscosity of recording ink is based also on the method of a recording device, in 25 degrees C, it is desirable that it is 0.8 - 20 mPa-s. When viscosity exceeds 20 mPa-s, the regurgitation stability of recording ink may be reduced. although it is desirable



that it is 25 - 60 mN/m as for the surface tension of recording ink and especially pH is not restrained -- the range of 4-12 -- it is the alkalescence of 7-9 preferably. Also when it records on the regular paper for the Beck smoothness 20 - 80 seconds, the pigment particle of recording ink of this invention for ink jets in recording ink is not depressed to the interior of a regular paper, and a color-enhancing good record object is obtained.

[0030]

[Example] Hereafter, although this invention is further explained to a detail based on an example, especially this invention is not limited to an example. The section and % express weight section and weight % among an example, respectively.

[0031] (Example 1) The polymerization of an acrylic acid and the maleic anhydride was carried out by 5/1 of mole ratios, and the copolymer A of number average molecular weight 5000 was obtained. After mixing and stirring the water dispersing element (surface tension 73 mN/m when considering as "CAB-O-JET 300" by Cabot SUPESCHARUTI KEMIKARUZU ink company, 15% [ of solid content ], and 20% of pigment concentration) 25.0 section of carbon black (self-distributed pigment) which has a carboxyl group, and the following raw material on a pigment front face, filtration under reduced pressure was carried out with the membrane filter made from a nitrocellulose of 1.0 micrometers of apertures, and recording ink was prepared.

Copolymer A The 1.0 sections Glycerol The 6.0 sections Acrylic resin emulsion The 2.3 sections ("F-157" by Japan polymer incorporated company, 40% of solid content)

Purified water The 65.7 sections [0032] (Example 2) The polymerization of an acrylic acid and the maleic anhydride was carried out by 3/1 of mole ratios, the copolymer B of number average molecular weight 10000 was obtained, and the recording ink of the following presentation was prepared like the example 1.

Water dispersing element of carbon black which has a carboxyl group on a pigment front face (the Cabot SUPESCHARUTI KEMIKARUZU ink company make) "CAB-O-JET 300", 15% of solid content The 25.0 sections Copolymer B The 0.5 sections Glycerol The 6.0 sections Acrylic resin emulsion The 2.3 sections ("F-157" by Japan polymer incorporated company, 40% of solid content)

Purified water The 66.2 sections [0033] (Example 3) The polymerization of an acrylic acid and the maleic anhydride was carried out by 2/1 of mole ratios, the copolymer C of number average molecular weight 50000 was obtained, and the recording ink of the following presentation was prepared like the example 1.

Water dispersing element of carbon black which has a carboxyl group on a pigment front face (the Cabot SUPESCHARUTI KEMIKARUZU ink company make) "CAB-O-JET 300", 15% of solid content The 25.0 sections Copolymer C The 0.1 sections Glycerol The 6.0 sections Acrylic resin emulsion The 2.3 sections ("F-157" by Japan polymer incorporated company, 40% of solid content)

Purified water The 66.6 sections [0034] (Example 4) The recording ink of the following presentation was prepared like the example 1.

Water dispersing element of carbon black which has a carboxyl group on a pigment front face (the Cabot SUPESCHARUTI KEMIKARUZU ink company make) "CAB-O-JET 300", 15% of solid content The 25.0 sections Copolymer A (what was obtained in the example 1) The 0.005 sections Glycerol The 6.0 sections Acrylic resin emulsion The 2.3 sections ("F-157" by Japan polymer incorporated company, 40% of solid content)

Purified water The 66.695 sections [0035] (Example 5) The recording ink of the following presentation was prepared like the example 1.

Water dispersing element of carbon black which has a carboxyl group on a pigment front face (the Cabot SUPESCHARUTI KEMIKARUZU ink company make) "CAB-O-JET 300", 15% of solid content The 25.0 sections Copolymer B (what was obtained in the example 2) The 2.0 sections Glycerol The 6.0 sections The acrylic resin emulsion 2.3 section ("F-157" by Japan polymer incorporated company, 40% of solid content)

Purified water The 64.7 sections [0036] (Example 6) The polymerization of an acrylic acid and the maleic anhydride was carried out by 10/1 of mole ratios, the copolymer D of



number average molecular weight 5000 was obtained, and the recording ink of the following presentation was prepared like the example 1.

Water dispersing element of carbon black which has a carboxyl group on a pigment front face (the Cabot SUPESCHARUTI KEMIKARUZU ink company make) "CAB-O-JET 300", 15% of solid content The 25.0 sections Copolymer D The 1.0 sections Glycerol The 6.0 sections Acrylic resin emulsion The 2.3 sections ("F-157" by Japan polymer incorporated company, 40% of solid content)

Purified water The 65.7 sections [0037] (Example 7) The polymerization of an acrylic acid and the maleic anhydride was carried out by 5/1 of mole ratios, the copolymer E of number average molecular weight 120000 was obtained, and the recording ink of the following presentation was prepared like the example 1.

Water dispersing element of carbon black which has a carboxyl group on a pigment front face (the Cabot SUPESCHARUTI KEMIKARUZU ink company make) "CAB-O-JET 300", 15% of solid content The 25.0 sections Copolymer E The 1.0 sections Glycerol The 6.0 sections Acrylic resin emulsion The 2.3 sections ("F-157" by Japan polymer incorporated company, 40% of solid content)

Purified water The 65.7 sections [0038] (Example 1 of a comparison) The recording ink of the following presentation was prepared like the example 1.

Water dispersing element of carbon black which has a carboxyl group on a pigment front face ("CAB-O-JET 300" by the Cabot SUPESCHARUTI KEMIKARUZU ink company, 15% of solid content) The 25.0 sections Glycerol The 6.0 sections Acrylic resin emulsion The 2.3 sections ("F-157" by Japan polymer incorporated company, 40% of solid content)

Purified water The 66.7 sections [0039] (Example 2 of a comparison) The nonself distributed carbon black ("pudding tex 55" by Degussa AG) 15.0 section, the acrylic resin system pigment agent ("PDX-6101" by Johnson polymer incorporated company) 7.0 section, and the purified water 82.0 section were mixed, the sand mill distributed, and the watercolor pigment dispersing element was prepared. After mixing and stirring the watercolor pigment dispersing element 25.0 obtained section and the following raw material, filtration under reduced pressure was carried out with the membrane filter made from a nitrocellulose of 1.0 micrometers of apertures, and recording ink was prepared. Copolymer A (what was obtained in the example 1) The 1.0 sections Glycerol The 6.0 sections Acrylic resin emulsion The 2.3 sections ("F-157" by Japan polymer incorporated company, 40% of solid content)

Purified water The 65.7 sections [0040] About the recording ink prepared in the example and the example of a comparison, viscosity, the diameter of a particulate material, regurgitation stability, lightfastness, and preservation stability were evaluated. An evaluation result is shown in Table 1. Evaluation was performed according to the following approaches.

[0041] [Viscosity] Brookfield viscometer (Tokyo Keiki Make) was used, and the viscosity in 60rpm was measured at 25 degrees C.

The particle size distribution of [diameter of particulate material] recording ink were measured with the particle-size-distribution meter (the "micro truck UPA model 9230" by Nikkiso Co., Ltd.) of the dynamic light scattering by laser. Three measurement per each recording ink was performed, those averages were computed, and it asked for total particle diameter of 50% of volume and, and total particle diameter of 99% of volume.

[0042] The cartridge of an ink jet printer ("DeskJet560J" by Hewlett Packard) was filled up with [regurgitation stability] recording ink, it printed on "4024 paper" by Xerox Corp., and viewing estimated the printing condition of a record object.

O :dot omission, turbulence-less \*\* of a direction : the turbulence of a dot omission, x:dot omission with turbulence of a direction, and a direction measured the optical density of the remarkable printing object "4024 paper" by [optical-density] Xerox Corp. with the reflection density plan (made in Macbeth "RD918") slightly.

[0043] Promotion of the [preservation stability] recording ink with the passage of time was carried out for four weeks at 60 degrees C, the diameter of a particulate material and

viscosity of recording ink before and behind promotion were measured, and preservation stability was evaluated.

(Diameter of a particulate material)

O total particle diameter of 50% of total particle diameter [ of 50% of volume / of +10nm - +50nm ] x:volume of the recording ink after promotion of the recording ink before promotion is [ total particle diameter of 50% of :volume of the recording ink after promotion / total particle diameter of 50% of total particle diameter / of 50% of volume / of less than +10nm / \*\*:volume of the recording ink after promotion of the recording ink before promotion ] larger than total particle diameter of +50nm of 50% of volume of the recording ink before promotion (viscosity change)

O the viscosity of the recording ink after :promotion -- the viscosity of the recording ink after +0.2 or less mPa-s [ of viscosity ] \*\*:promotion of the recording ink before promotion -- viscosity +0.2 mPa-s of the recording ink before promotion -- large -- [0044 than viscosity +0.5 mPa-s of the recording ink before promotion] with the larger viscosity of the recording ink after +0.5 or less mPa-sx:promotion

[Table 1]

	粘度 (mPa・s)	分散粒子径		吐出 安定性	光学 濃度	保存安定性	
		D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>			粘度 変化	分散 粒子径
実施例 1	2.7	142	345	○	1.43	○	○
実施例 2	2.9	138	384	○	1.45	○	○
実施例 3	2.6	134	356	○	1.42	○	○
実施例 4	2.1	133	389	△	1.30	○	○
実施例 5	3.0	202	643	△	1.15	△	△
実施例 6	2.8	141	359	○	1.29	○	○
実施例 7	5.5	139	376	△	1.33	△	△
比較例 1	2.0	140	367	×	1.28	○	○
比較例 2	4.8	168	456	×	0.80	×	×

[0045]

[Effect of the Invention] By this invention, the recording ink for ink jets excellent in distributed stability came to be obtained. Moreover, the printing object which used the pigment-content powder type recording ink obtained by this invention is excellent in lightfastness as compared with the printing object which used the recording ink which used the color. Furthermore, a printing object with the high reflection density in the record paper came to be obtained by using a self-distributed pigment and making a copolymer with an acrylic acid, a maleic acid, or its anhydride contain in recording ink.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-169769

(P2000-169769A)

(43) 公開日 平成12年6月20日 (2000.6.20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 9 D 11/00

識別記号

F I  
C 0 9 D 11/00

ターム (参考)  
4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-346300  
(22) 出願日 平成10年12月7日 (1998.12.7)

(71) 出願人 000222118  
東洋インキ製造株式会社  
東京都中央区京橋2丁目3番13号  
(72) 発明者 上野 嘉睦  
東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン  
キ製造株式会社内  
Fターム (参考) 4J039 AD09 AD14 BA04 BC19 BC54  
BE01 BE30 CA06 EA35 EA41  
EA42 EA44 GA24

(54) 【発明の名称】 インクジェット用記録液およびそれを用いたインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 分散安定性、ノズルにおける吐出安定性に優れ、顔料が記録紙の繊維内部にしみ込まず、記録紙上での光学濃度が高い水性インクジェット用記録液、およびそれを用いたインクジェット記録方法の提供。

【解決手段】 水性媒体中に、自己分散型顔料およびアクリル酸とマレイン酸またはその無水物との共重合体を分散または溶解してなるインクジェット用記録液、およびベック平滑度20～80秒の普通紙に、上記インクジェット用記録液を用いて記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】水性媒体中に、自己分散型顔料およびアクリル酸とマレイン酸またはその無水物との共重合体を分散または溶解してなるインクジェット用記録液。

【請求項2】自己分散型顔料が、顔料表面にカルボキシル基またはスルホン基を有するカーボンブラックまたは有機顔料である請求項1記載のインクジェット用記録液。

【請求項3】自己分散型顔料及び水のみからなる、顔料濃度20重量%としたときの表面張力が60mN/m以上である顔料分散体に、水性媒体およびアクリル酸とマレイン酸またはその無水物との共重合体を添加してなり、上記自己分散型顔料の、レーザーによる動的光散乱法の粒度分布計で測定した体積累計50%粒子径が80nm以上、体積累計99%粒子径が400nm以下であることを特徴とする請求項1または2いずれか1項に記載のインクジェット用記録液。

【請求項4】アクリル酸とマレイン酸またはその無水物との共重合体の数平均分子量が1000～100000である請求項1ないし3いずれか1項に記載のインクジェット用記録液。

【請求項5】アクリル酸とマレイン酸またはその無水物との共重合体が、アクリル酸とマレイン酸またはその無水物とを5/1～1/1のモル比で重合して得られる共重合体であることを特徴とする請求項1ないし4いずれか1項に記載のインクジェット用記録液。

【請求項6】アクリル酸とマレイン酸またはその無水物との共重合体及び顔料表面のカルボキシル基またはスルホン基の中和剤を含むことを特徴とする請求項2ないし5いずれか1項に記載のインクジェット用記録液。

【請求項7】アクリル酸とマレイン酸またはその無水物との共重合体の記録液中の含有量が0.01～1重量%である請求項1ないし6いずれか1項に記載のインクジェット用記録液。

【請求項8】自己分散型顔料の平均一次粒子径が10～150nmである請求項1ないし7いずれか1項に記載のインクジェット用記録液。

【請求項9】バック平滑度20～80秒の普通紙に、請求項1記載のインクジェット用記録液を用いて記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット用記録液に関する。さらに詳しくは、分散安定性及び印字特性に優れた、顔料分散型の水性インクジェット用記録液、およびそれを用いた普通紙へのインクジェット記録方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、水性媒体に顔料を分散した記録液としては、特開昭64-6074号公報、特開昭6

2

4-31881号公報、特開平3-134073号公報などに開示されているように、顔料を界面活性剤や水溶性樹脂を使用して水系媒体中に分散させたものが使用される。また、特開平8-3498号公報に開示されているように、表面を酸化処理したカーボンブラックを分散剤なしで水系媒体中に自己分散させた記録液も同様に使用される。

【0003】しかしながら、顔料を使用した記録液は、粒子を液体中に分散しているため、染料を使用した記録液と比較してプリンターヘッドにおける目詰まりを発生し易く、吐出安定性を確保するのが難しい。また、一般に顔料の粒度分布は広いので、低粘度の記録液を調製した場合、保存中に粗大粒子を沈降することや、粗大粒子の影響により吐出安定性が低下することが多かった。さらに、自己分散性がない顔料を界面活性剤や水溶性樹脂などの分散剤を使用して分散する場合、比較的多量の分散剤が必要になる。このような分散体を使用して得られた記録液を非塗工紙などのいわゆる普通紙に印字した場合、記録液中に存在する過剰な分散剤の影響で顔料粒子が記録紙の繊維内部に浸透してしまい、満足の光学濃度の印字物が得られない場合が多い。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、分散安定性、ノズルにおける吐出安定性に優れ、顔料が記録紙の繊維内部にしみ込まず、記録紙上での光学濃度が高い水性インクジェット用記録液、およびそれを用いたインクジェット記録方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、水性媒体中に自己分散型顔料を分散させてなるインクジェット用記録液に、アクリル酸とマレイン酸またはその無水物との共重合体を含有させることにより、印字物の光学濃度を向上しうることを見出した。また、ある程度以上の分散粒径を有し、粗大粒子を含まない記録液を使用した場合に、吐出安定性が良好で、かつ普通紙上での光学濃度が高い印字物が得られることを見出し、本発明に至った。

【0006】すなわち、本発明は、水性媒体中に、自己分散型顔料およびアクリル酸とマレイン酸またはその無水物との共重合体を分散または溶解してなるインクジェット用記録液に関する。また、本発明は、自己分散型顔料が、顔料表面にカルボキシル基またはスルホン基を有するカーボンブラックまたは有機顔料である上記インクジェット用記録液に関する。また、本発明は、自己分散型顔料及び水のみからなる、顔料濃度20重量%としたときの表面張力が60mN/m以上である顔料分散体に、水性媒体およびアクリル酸とマレイン酸またはその無水物との共重合体を添加してなり、上記自己分散型顔料の、レーザーによる動的光散乱法の粒度分布計で測定

(3)

3

した体積累計50%粒子径が80nm以上、体積累計99%粒子径が400nm以下である上記インクジェット用記録液に関する。

【0007】また、本発明は、アクリル酸とマレイン酸またはその無水物との共重合体の数平均分子量が1000~100000である上記インクジェット用記録液に関する。また、本発明は、アクリル酸とマレイン酸またはその無水物との共重合体が、アクリル酸とマレイン酸またはその無水物とを5/1~1/1のモル比で重合して得られる共重合体である上記インクジェット用記録液に関する。また、本発明は、アクリル酸とマレイン酸またはその無水物との共重合体及びカーボンブラック顔料表面のカルボキシル基またはスルホン基の中和剤を含む上記インクジェット用記録液に関する。

【0008】また、本発明は、アクリル酸とマレイン酸またはその無水物との共重合体の記録液中の含有量が0.01~1重量%である上記インクジェット用記録液に関する。また、本発明は、自己分散型顔料の平均一次粒子径が10~150nmである上記インクジェット用記録液に関する。さらに、本発明は、ベック平滑度20~80秒の普通紙に、上記インクジェット用記録液を用いて記録するインクジェット記録方法に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】自己分散型顔料は、分散剤などを使用しなくても水に容易に分散しうる顔料であり、自己分散型顔料としては、顔料表面にカルボキシル基、スルホン基などの酸性官能基、またはそれらの塩を有するカーボンブラックまたは有機顔料が好適に使用される。なお、自己分散性がない顔料は、界面活性剤や水溶性樹脂などの分散剤を多量に使用しなければ水性媒体中に分散することができず、記録液を調整した際に、過剰な分散剤の影響で、顔料の記録紙繊維内部への浸透が促進されることがあり、印字物の光学濃度が低下するため、本願発明には不適當である。

【0010】顔料表面にカルボキシル基やスルホン基を有する自己分散型顔料は、顔料に酸化処理、スルホン化処理等の表面処理を施すことにより得られる。顔料表面の酸化処理は、水性媒体中で、硝酸、硫酸、過硫酸カリウム、過マンガン酸カリウム、次亜ハロゲン酸塩などの酸化剤と共に顔料を加熱処理したのち、水洗する方法により行うことができる。また、顔料表面のスルホン化処理は、スルホン化ピリジン塩、アミド硫酸、フルオロ硫酸、クロロ硫酸、三酸化硫黄、発煙硫酸、硫酸等のスルホン化剤と共に顔料を加熱処理したのち、水洗する方法により行うことができる。

【0011】自己分散型顔料の原料となるカーボンブラックは、チャンネルブラック法、ファーンズブラック法、アセチレンブラック法等の種々の方法によって製造される顔料で、酸性カーボン、中性カーボン、塩基性カーボンのいずれもが使用できる。カーボンブラックとして具

4

体的には、三菱化学社製のMA-7、MA-8、MA-100、#2200B、#2600、MCF88、No. 10B、No. 33、No. 40、No. 4000B、No. 52、CF-9、キャボット社製のRegal 400R、660R、330R、MOGUL L、デグサ社製のColor Black FW1、FW18、S170、S150、Printex U、35、コロンビアカーボン社製のREVEN 1255等を例示できる。

10 【0012】自己分散型顔料の原料となる有機顔料としては、トルイジンレッド、トルイジンマルーン、ハンザエロー、ベンジジンエロー、ピラズロンレッドなどの不溶性アゾ系顔料、リトールレッド、ヘリオボルドー、ピグメントスカーレット、パーマネントレッド2Bなどの溶性アゾ系顔料、アリザリン、インダントロン、チオインジゴマルーンなどの建築染料からの誘導体、フタロシ

20 アニンプルー、フタロシアニングリーンなどのフタロシアニン系顔料、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタなどのキナクリドン系顔料、ペリレンレッド、ペリレンスカーレットなどのペリレン系顔料、イソインドリノンエロー、イソインドリノンオレンジなどのイソインドリノン系顔料、イソインドリン系顔料、ピランスロン

30 レッド、ピランスロンオレンジなどのピランスロン系顔料、チオインジゴ系顔料、縮合アゾ系顔料、ベンズイミダズロン系顔料、フラバンスロンエロー、アシルアミドエロー、キノフタロンエロー、ニッケルアゾエロー、銅アゾメチンエロー、ペリノンオレンジ、アンスロンオレンジ、ジアンスラキノニルレッド、ジオキサジンバイオレット等が例示できる。なかでも、キナクリドン系顔料、フタロシアニン系顔料、ベンズイミダズロン系顔料、イソインドリノン系顔料およびキノフタロン系顔料からなる群より選ばれる少なくとも1種の有機顔料を用

40 いることが耐光性等の点から好ましい。

【0013】上記自己分散型顔料は、平均一次粒子径が10~150nmであることが好ましい。顔料の平均一次粒子径が150nmを越える場合、インクジェット用記録液のような低粘度の系では、保存中に顔料の沈降が発生するが多い。また、顔料の平均一次粒子径が10nm未満の場合、粒子間の凝集が激しく、同様に安定に分散することが難しい。顔料の一次粒子が上記の大きさである場合、記録液中での沈降が防止され、分散安定性の良好な記録液が得られる。

50 【0014】また、本発明のインクジェット用記録液は、上記自己分散型顔料及び水のみからなる、顔料濃度20重量%としたときの表面張力が60mN/m以上、特に好ましくは65mN/m以上、75mN/m以下である顔料分散体に、水性の液体およびアクリル酸とマレイン酸またはその無水物との共重合体を添加してなるものであることが好ましい。上記顔料分散体の表面張力が60mN/m未満である場合、不純物や自己分散型顔料

5

を調製する際の副生成物である水溶性物質が多量に含まれている可能性があり、記録液の分散安定性が損なわれるとともに印字物の光学濃度も低下する。

【0015】さらに、本発明のインクジェット用記録液中の自己分散型顔料の粒度分布は、レーザーによる動的光散乱法の粒度分布計で測定した体積累計50%粒子径が80nm以上、特に好ましくは100nm以上であり、体積累計99%粒子径が400nm以下、特に好ましくは350nm以下であることが好ましい。体積累計50%粒子径が80nm未満の場合、顔料が記録紙繊維内部へしみ込み易くなり、印字物の光学濃度が低下する。また、体積累計99%粒子径が400nmを越える場合、粗大粒子の影響で保存安定性及びノズルでの吐出安定性が低下し、記録液として満足な品質が得られない。

【0016】本発明において、アクリル酸とマレイン酸またはその無水物との共重合体は、印字物の光学濃度を向上するために添加する。この共重合体は、ごく少量の添加で記録液の光学濃度を向上する効果があり、記録液中の含有量が0.01~1重量%であることが好ましい。含有量が0.01重量%未満の場合、印字物の光学濃度を向上する効果が低い。また、1重量%を超える場合、分散安定性が低下し、顔料粒子の凝集を発生するため、ノズルにおける吐出安定性が低下するとともに印字物の光学濃度が低下する。

【0017】アクリル酸とマレイン酸またはその無水物との共重合体は、通常、溶液重合、懸濁重合、塊状重合等の方法によりラジカル重合で合成される。得られる共重合体の数平均分子量は1000~100000、特に1000~50000であることが好ましい。また、共重合体中のアクリル酸とマレイン酸またはその無水物のモル比は5/1~1/1であることが好ましい。共重合体が上記の組成である場合、顔料の分散安定性、ノズルにおける吐出安定性、印字物の光学濃度の点で好ましい。

【0018】さらに、本発明のインクジェット用記録液は、アクリル酸とマレイン酸またはその無水物との共重合体及び顔料表面のカルボキシル基またはスルホン基の中和剤を含むことが好ましい。中和剤を含まない場合、顔料表面の酸性官能基が解離しにくいため、水性媒体中で顔料粒子間に十分な電荷反発が発生せず、分散安定性が低下する。また同様に、アクリル酸とマレイン酸またはその無水物との共重合体のカルボキシル基が解離しにくいため、水性媒体に溶解しにくくなる。中和剤としては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物やアンモニア、トリエチルアミンやトリエタノールアミン、N、N-ジメチルエタノールアミンなどの各種有機アミンなどが好適に使用される。

【0019】本発明の記録液を構成する水性媒体は、水および必要に応じて水性溶剤を含む水性の液体である。

(4)

6

水としては、金属イオン等を除去したイオン交換水、蒸留水または精製水を、記録液の49~95重量%の範囲で用いる。水性溶剤には、記録液のノズル部分での乾燥、記録液の固化を防止し、安定に記録液の噴射を行わせ、ノズルの経時での乾燥を防止するための保湿剤として働く水性溶剤と、記録液の被印刷体が紙のような浸透性のある材料のときに、紙への記録液の浸透をはやめ見掛けの乾燥性を早くする浸透剤として働く水性溶剤と、記録液の紙での乾燥を速めるための乾燥促進剤として働く水性溶剤とがある。

【0020】保湿剤として働く水性溶剤としては、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2, 4, 6-ヘキサントリオール、グリセリン、テトラフルフリルアルコール、ケトンアルコール、N-メチル-2-ピロリドン、置換ピロリドン、4-メトキシ-4-メチルペンタノン等が例示できる。これらの水性溶剤は、単独ないし混合して記録液の1~50重量%、好ましくは2~25重量%の範囲で用いられる。

【0021】浸透剤として働く水性溶剤としては、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等、ポリエチレングリコールモノラウリルエーテルのグリコールエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルキレングリコールが例示できる。これらの水性溶剤は、単独ないし混合して記録液の0~5重量%、好ましくは1~5重量%の範囲で用いられる。浸透剤として働く水性溶剤は、上記使用量で十分な効果があり、これよりも多いと印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こし好ましくなくなる。

【0022】乾燥促進剤として働く水性溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール類が例示できる。これらの水性溶剤は、単独ないし混合して記録液の0.1~20重量%、好ましくは1~10重量%の範囲で用いられる。本発明のインクジェット記録液には、防黴剤、キレート剤をはじめとする種々の添加剤を添加することができる。本発明のインクジェット用記録液には、上記自己分散型顔料、アクリル酸とマレイン酸またはその無水物との共重合体、中和剤、水性媒体の他に、他の水性樹脂、防腐剤、染料等の着色補助剤、キレート剤、pH調製剤、消泡剤、尿素、ジメチル尿素などの添加剤を添加することができる。

【0023】他の水性樹脂としては、印字物の耐水性、定着性を更に向上するために、水溶性または水分散性の樹脂を単独で、または混合して使用することができる。水溶性樹脂として具体的には、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹

(5)

7

脂、ポリビニルアルコール、セルロースエステル類、ポリビニルピロリドンなどが挙げられ、これらは記録液の0～1重量%の範囲で用いられる。また、水分散性樹脂として具体的には、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂などが挙げられ、これらは記録液の0～5重量%の範囲で用いられる。

【0024】防腐剤は、記録液の腐敗、黴の発生を防止するものであり、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ソジウムピリジンチオン-1-オキシド、ジシクピリジンチオン-1-オキシド、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、1-ベンズイソチアゾリン-3-オンのアミン塩、2, 2-ジブプロモ-2-ニトロエタノール等が用いられる。これらは、記録液の0.05～1.0重量%の範囲で用いられる。

【0025】キレート剤は、記録液中の金属イオンを封鎖し、ノズル部での金属の析出や記録液中で不溶性物の析出等を防止するものであり、エチレンジアミンテトラアセティックアシド、エチレンジアミンテトラアセティックアシドのナトリウム塩、エチレンジアミンテトラアセティックアシドのジアンモニウム塩、エチレンジアミンテトラアセティックアシドのテトラアンモニウム塩等が用いられる。これらは、記録液の0.005～0.5重量%の範囲で用いられる。

【0026】また、色相の調整、濃度の付与等を目的として、耐水性、耐光性に問題の無いような形で、染料を用いることができる。また、記録液のpHを調整し、記録液の安定ないし記録装置中の記録液配管との安定性を得るため、アミン、無機塩、アンモニア等のpH調整剤、リン酸等の緩衝液を用いることができる。また、記録液の循環、移動、あるいは記録液製造時の泡の発生を防止するため、消泡剤を添加することもできる。

【0027】本発明のインクジェット用記録液は、通常、水性媒体中に上記自己分散型顔料を分散して顔料分10～50重量%の水性顔料分散体とした後、該水性顔料分散体に水性媒体、アクリル酸とマレイン酸またはその無水物との共重合体、および必要に応じて他の水性樹脂、中和剤及びその他の添加剤を加え、ディスパー等で混合攪拌することにより製造できる。なお、水性顔料分散体の製造は、ディスパー、サンドミル、ホモジナイザ \*

共重合体A

グリセリン

アクリル樹脂エマルジョン

(日本ポリマー株式会社製「F-157」、固形分40%)

精製水

1. 0部

6. 0部

2. 3部

65. 7部

【0032】(実施例2) アクリル酸と無水マレイン酸

を3/1のモル比で重合して数平均分子量10000の ※

顔料表面にカルボキシル基を有するカーボンブラックの水分散体

(キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク社製

「CAB-O-JET 300」、固形分15%)

共重合体B

25. 0部

0. 5部

8

\* 一等を用いて行うことができる。上記水性顔料分散体は、必要に応じて遠心分離を行い、粗大粒子を除去する。

【0028】水性顔料分散体は、希釈の前または後に、孔径1.0μm以下のフィルター、孔径0.65μm以下のフィルター、さらには孔径0.45μm以下のフィルターで十分濾過することが好ましい。孔径1.0μm以下のフィルターで濾過して粗粒子を除去することにより、ノズルにおける吐出安定性の良好なインクジェット用記録液が得られる。フィルター濾過に先立ち遠心分離による濾過を行うこともでき、これにより、フィルター濾過における目詰まりを少なくし、フィルター交換を少なくできる。

【0029】記録液の粘度は、記録装置の方式にもよるが、25℃において0.8～20mPa・sであることが好ましい。粘度が20mPa・sを越える場合、記録液の吐出安定性を低下させる可能性がある。記録液の表面張力は25～60mN/mであることが好ましく、pHは、特に制約されないが4～12の範囲、好ましくは7～9の弱アルカリ性である。本発明のインクジェット用記録液は、ベック平滑度20～80秒の普通紙に記録した場合にも、記録液中の顔料粒子が普通紙の内部に沈み込まず、発色性の良好な記録物が得られる。

【0030】

【実施例】以下、実施例に基づき、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に特に限定されるものではない。実施例中、部及び%は、それぞれ重量部及び重量%を表す。

【0031】(実施例1) アクリル酸と無水マレイン酸を5/1のモル比で重合し、数平均分子量5000の共重合体Aを得た。顔料表面にカルボキシル基を有するカーボンブラック(自己分散型顔料)の水分散体(キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク社製「CAB-O-JET 300」、固形分15%、顔料濃度20%としたときの表面張力73mN/m)25.0部と下記の原料を混合、攪拌した後、孔径1.0μmのニトロセルロース製メンブランフィルターで減圧濾過し、記録液を調製した。

※ 共重合体Bを得て、実施例1と同様にして下記組成の記録液を調製した。



(6)

9	10
グリセリン	6. 0部
アクリル樹脂エマルジョン	2. 3部
(日本ポリマー株式会社製「F-157」、固形分40%)	
精製水	66. 2部
【0033】(実施例3) アクリル酸と無水マレイン酸 * 共重合体Cを得て、実施例1と同様にして下記組成の記 を2/1のモル比で重合して数平均分子量50000の * 録液を調製した。	
顔料表面にカルボキシル基を有するカーボンブラックの水分散体	
(キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク社製	
「CAB-O-JET 300」, 固形分15%)	
25. 0部	
共重合体C	0. 1部
グリセリン	6. 0部
アクリル樹脂エマルジョン	2. 3部
(日本ポリマー株式会社製「F-157」、固形分40%)	
精製水	66. 6部
【0034】(実施例4) 実施例1と同様にして下記組 ※ ※成の記録液を調製した。	
顔料表面にカルボキシル基を有するカーボンブラックの水分散体	
(キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク社製	
「CAB-O-JET 300」, 固形分15%)	
25. 0部	
共重合体A (実施例1で得たもの)	0. 005部
グリセリン	6. 0部
アクリル樹脂エマルジョン	2. 3部
(日本ポリマー株式会社製「F-157」、固形分40%)	
精製水	66. 695部
【0035】(実施例5) 実施例1と同様にして下記組 ★ ★成の記録液を調製した。	
顔料表面にカルボキシル基を有するカーボンブラックの水分散体	
(キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク社製	
「CAB-O-JET 300」, 固形分15%)	
25. 0部	
共重合体B (実施例2で得たもの)	2. 0部
グリセリン	6. 0部
アクリル樹脂エマルジョン	2. 3部
(日本ポリマー株式会社製「F-157」、固形分40%)	
精製水	64. 7部
【0036】(実施例6) アクリル酸と無水マレイン酸 ☆ 共重合体Dを得て、実施例1と同様にして下記組成の記 を10/1のモル比で重合して数平均分子量50000の ☆ 録液を調製した。	
顔料表面にカルボキシル基を有するカーボンブラックの水分散体	
(キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク社製	
「CAB-O-JET 300」, 固形分15%)	
25. 0部	
共重合体D	1. 0部
グリセリン	6. 0部
アクリル樹脂エマルジョン	2. 3部
(日本ポリマー株式会社製「F-157」、固形分40%)	
精製水	65. 7部
【0037】(実施例7) アクリル酸と無水マレイン酸 ◆の共重合体Eを得て、実施例1と同様にして下記組成の を5/1のモル比で重合して数平均分子量120000 ◆ 記録液を調製した。	
顔料表面にカルボキシル基を有するカーボンブラックの水分散体	
(キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク社製	
「CAB-O-JET 300」, 固形分15%)	
25. 0部	
共重合体E	1. 0部
グリセリン	6. 0部
アクリル樹脂エマルジョン	2. 3部

(7)

11	12
(日本ポリマー株式会社製「F-157」、固形分40%)	
精製水	65.7部
【0038】(比較例1) 実施例1と同様にして下記組 * * 成の記録液を調製した。	
顔料表面にカルボキシル基を有するカーボンブラックの水分散体	
(キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク社製	
「CAB-O-JET 300」、固形分15%)	25.0部
グリセリン	6.0部
アクリル樹脂エマルジョン	2.3部
(日本ポリマー株式会社製「F-157」、固形分40%)	
精製水	66.7部
【0039】(比較例2) 非自己分散型カーボンブラック (デグサ社製「プリンテックス 55」) 15.0部、アクリル樹脂系顔料分散剤 (ジョンソンポリマー株式会社製「PDX-6101」) 7.0部、精製水 82.0部を混合し、サンドミルにより分散して、水性顔 ※	※ 料分散体を調製した。得られた水性顔料分散体 25.0部と下記の原料を混合、攪拌した後、孔径 1.0 μm のニトロセルロース製メンブランフィルターで減圧濾過し、記録液を調製した。
共重合体A (実施例1で得たもの)	1.0部
グリセリン	6.0部
アクリル樹脂エマルジョン	2.3部
(日本ポリマー株式会社製「F-157」、固形分40%)	
精製水	65.7部
【0040】実施例及び比較例で調製した記録液について、粘度、分散粒子径、吐出安定性、耐光性、保存安定性を評価した。評価結果を表1に示す。評価は以下の方法に従って行った。	の光学濃度を反射濃度計 (マクベス社製「RD918」) で測定した。
【0041】[粘度] B型粘度計 (株式会社東京計器製) を使用して、60rpmにおける粘度を25℃で測定した。	【0043】[保存安定性] 記録液を60℃で4週間経時促進し、促進前後の記録液の分散粒子径と粘度を比較し、保存安定性の評価を行った。
【分散粒子径】記録液の粒度分布を、レーザーによる動的光散乱法の粒度分布計 (日機装株式会社製「マイクロトラック UPA モデル9230」) により測定した。各記録液につき3回の測定を行い、それらの平均値を算出して体積累計50%粒子径及び体積累計99%粒子径を求めた。	(分散粒子径)
【0042】[吐出安定性] 記録液をインクジェットプリンター (ヒューレットパカード社製「DeskJet 560J」) のカートリッジに充填して、ゼロックス社製「4024紙」に印字し、記録物の印字状態を目視で評価した。	○: 促進後の記録液の体積累計50%粒子径が、促進前の記録液の体積累計50%粒子径+10nm未満
○: ドット抜け、方向の乱れ無し	△: 促進後の記録液の体積累計50%粒子径が、促進前の記録液の体積累計50%粒子径+10nm~+50nm
△: わずかにドット抜け、方向の乱れあり	×: 促進後の記録液の体積累計50%粒子径が、促進前の記録液の体積累計50%粒子径+50nmより大きい (粘度変化)
×: ドット抜け、方向の乱れが著しい	○: 促進後の記録液の粘度が、促進前の記録液の粘度+0.2mPa・s以下
【光学濃度】ゼロックス社製「4024紙」への印字物	△: 促進後の記録液の粘度が、促進前の記録液の粘度+0.2mPa・sより大きく、+0.5mPa・s以下
	×: 促進後の記録液の粘度が、促進前の記録液の粘度+0.5mPa・sより大きい
	【0044】
	【表1】

(8)

13

	粘度 (mPa・s)	分散粒子径		吐出 安定性	光学 濃度	保存安定性	
		D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>			粘度 変化	分散 粒子径
実施例1	2.7	142	345	○	1.43	○	○
実施例2	2.9	138	384	○	1.45	○	○
実施例3	2.6	134	356	○	1.42	○	○
実施例4	2.1	133	389	△	1.30	○	○
実施例5	3.0	202	643	△	1.15	△	△
実施例6	2.8	141	359	○	1.29	○	○
実施例7	5.5	139	376	△	1.33	△	△
比較例1	2.0	140	367	×	1.28	○	○
比較例2	4.8	168	456	×	0.80	×	×

14

## 【0045】

【発明の効果】本発明により、分散安定性に優れたインクジェット用記録液が得られるようになった。また、本発明により得られた顔料分散型記録液を使用した印字物は、染料を使用した記録液を使用した印字物と比較し

て、耐光性に優れる。さらに、自己分散型顔料を使用し、記録液中にアクリル酸とマレイン酸またはその無水物との共重合体を含有させることにより、記録紙上での反射濃度が高い印字物が得られるようになった。